

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-138119

(43)Date of publication of application : 30.05.1995

(51)Int.Cl.

A61K 6/00
C07C 69/88
C07H 13/08
C09J133/08
C09J133/10
// C07C 65/01

(21)Application number : 05-283119

(71)Applicant : SANKIN KOGYO KK

(22)Date of filing : 12.11.1993

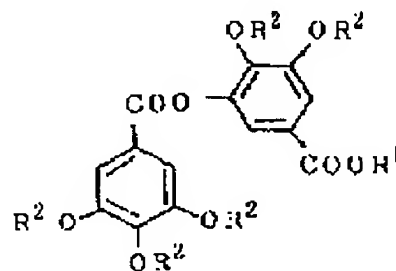
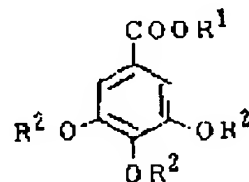
(72)Inventor : YUTA SADAYUKI

(54) DENTAL ADHESIVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a dental adhesive containing a gallic acid derivative or a tannic acid derivative and an acid polymerizable monomer having a polymerizable double bond and an acid group, excellent in adhesive properties to the tooth material, especially dentine and having antimicrobial properties.

CONSTITUTION: This is a dental adhesive containing a gallic acid derivative or a tannic acid derivative of formula I or II [R¹ is a residue having a structure in which one OH is removed from a sugar or a (meth) acryloyloxy-containing alcohol; R² is an acyl having a polymerizable double bond or H] and an acid polymerizable monomer (e.g. tetraacryloyl oxyethyl pyrophosphate) having a polymerizable double bond and an acid group. As the compound of formula I or II, e.g. methacryloylated tannic acid and 2-hydroxy-1,3-propanediyl gallate methacrylate are exemplified. This dental adhesive is remarkably excellent in adhesive force and resistive to leakage from a very narrow space of the periphery. It has also an excellent preventive effect on secondary caries by a protein coagulating action or a metal chelate forming action.



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-138119

(43) 公開日 平成7年(1995)5月30日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 6/00		A 7019-4C		
C 0 7 C 69/88		9279-4H		
C 0 7 H 13/08				
C 0 9 J 133/08				
133/10				

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-283119	(71) 出願人	000175744 三金工業株式会社 栃木県大田原市下石上1382番11
(22) 出願日	平成5年(1993)11月12日	(72) 発明者	夕田 貞之 栃木県大田原市下石上1382-11 三金工業 株式会社那須研究所内
		(74) 代理人	弁理士 植木 久一

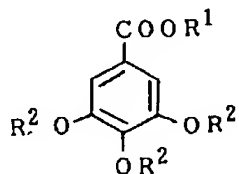
(54) 【発明の名称】 歯科用接着剤

(57) 【要約】

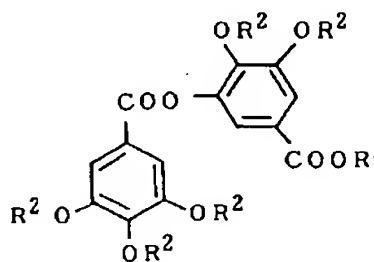
【目的】 象牙質に対して強い接着力を示すと共に、施用後の2次ウ蝕を生じ難い歯科用接着剤を提供する。

【構成】

【化1】



または

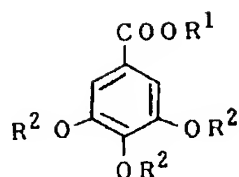


[R¹ は糖から1つの水酸基を除いた残基等R² は重合性2重結合を有するアシル基等]

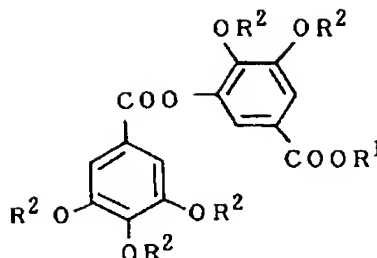
で示される没食子酸またはタンニン酸誘導体とメタクリル酸のピロリン酸エステル等を含む歯科用接着剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式



または



【R¹ : 糖から1つの水酸基を除いた残基、(メタ)アクリロイルオキシを有するアルコールから1つの水酸基を除いた残基、または水素

R² : 同一または異なって重合性2重結合を有するアシル基または水素(但しR¹, R²が全て水素である場合、及びR¹が糖から1つの水酸基を除いた残基でR²が全て水素である場合を除く)】

で示される没食子酸またはタンニン酸誘導体と、重合性2重結合及び酸性基を有する酸性重合性単量体を含むことを特徴とする歯科用接着剤。

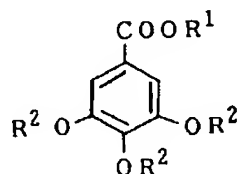
【発明の詳細な説明】

【0001】

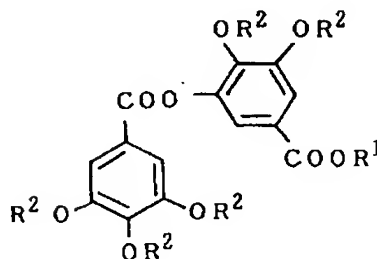
【産業上の利用分野】本発明は没食子酸またはタンニン酸誘導体、特に重合性2重結合を有する基を結合させる没食子酸またはタンニン酸誘導体を一成分として用いることによって、歯質特に象牙質に対し優れた接着性を発揮し、且つ抗菌性を兼備する歯科用接着剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】歯科用接着剤についてはこれまで多くの製品が市販されており、近年は歯質に対する接着性が更に改善されたものも提供されるようになってきた。こうし



または



【0007】【R¹ : 糖から1つの水酸基を除いた残基、(メタ)アクリロイルオキシを有するアルコールから1つの水酸基を除いた残基、または水素

R² : 同一または異なって重合性2重結合を有するアシル基または水素(但しR¹, R²が全て水素である場合、及びR¹が糖から1つの水酸基を除いた残基でR²が全て水素である場合を除く)】

で示される没食子酸またはタンニン酸誘導体と、重合性2重結合及び酸性基を有する酸性重合性単量体を含むことを要旨とするものである。

【化1】

て歯質接着性の改善された接着剤は、接着部の辺縁微小漏洩を防止する上で効果を発揮しており、微小漏洩を防ぐことによって2次う蝕の進行が抑止される様になってきた。

【0003】しかしながら歯科治療においては、象牙質の深さに及ぶ治療が日常的であり、象牙質との接着性が重要な評価項目と考えられつつあるが、当該接着に伴って象牙質自体の強化(象牙質コラーゲンの固定)を図ること、更にはより積極的に接着部近傍に対して抗菌活性を発揮せしめる様な接着剤については従来検討されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、象牙質の強化と接着部近傍での抗菌性の発現という2つの効果を発揮することができる様な新規接着剤の提供を目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成することのできた本発明の接着剤は、下記一般式

【0006】

【化2】

【0008】

【作用】本発明接着剤を構成する没食子酸またはタンニン酸の誘導体は象牙質との接着性を促進すると共に、それ自身が抗菌性を発揮すると期待される化合物であり、上記一般式中におけるR¹とR²の各記号の意味について説明すると下記の通りである。

【0009】「糖から1つの水酸基を除いた残基」における「糖」とは、三炭糖、四炭糖、五炭糖、六炭糖、七炭糖等、或はそれらの還元糖を構成単位とする単糖類、少糖類、多糖類を挙げることができ、例えば糖が六炭糖

である単糖類、具体例としてグルコースであるときについて説明すると、グルコースのいずれかの水酸基が没食子酸またはタンニン酸のカルボキシル基とエステル結合を形成するものである。

【0010】「(メタ) アクリロイルオキシを有するアルコールから1つの水酸基を除いた残基」における

「(メタ) アクリロイルオキシを有するアルコール」とは、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート等の様に(メタ) アクリル酸のアルキルエステルにおけるアルキル基が水酸基を有する場合；2, 4-ジヒドロキシブチル(メタ) アクリレートの様に(メタ) アクリル酸アルキルエステルにおけるアルキル基が2つまたはそれ以上の遊離水酸基を有する場合；或はグリシジル(メタ) アクリレートの様に(メタ) アクリル酸のアルキルエステルにおけるアルキル基がエポキシ基を有している場合；等において、前記遊離水酸基(エポキシ基が開環して反応機構上形成されると理解される水酸基を含む)のうちの1つが没食子酸またはタンニン酸のカルボキシル基とエステル結合を形成するものである。

【0011】「重合性2重結合を有するアシル基」とは、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、3-フェニルプロペン酸等で代表される不飽和カルボン酸におけるカルボキシル基から-OH部分を除いた残基であり、上記例示カルボン酸に対応させれば、アクリロイル、メタクリロイル、クロトノイル、シンナモイル等が非限定的に例示される。

【0012】この様なアシル基は没食子酸またはタンニン酸のフェノール性水酸基と反応(アシル化反応)してエステル結合を形成するものであるが、没食子酸等における2以上の上記フェノール性水酸基がアシル化反応を受けて2以上のアシル基が導入される場合において、夫々のアシル基は、相互に同一であっても異なっても良いものとする。

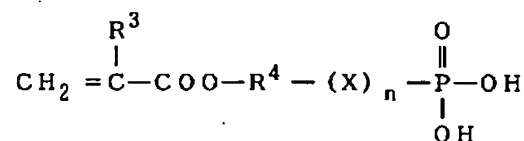
【0013】本発明の没食子酸またはタンニン酸の誘導体における R^1 、 R^2 は上記の如く定義されるが、次に説明する「重合性2重結合及び酸性基を有する酸性重合性単量体」と共に共重合して高分子化し、それによって接着剤としての強度向上を達成するものである。従って R^1 、 R^2 のいずれか1つに重合性2重結合の存在することが必要であり、 R^1 、 R^2 の全てが水素である場合、及び R^1 が糖から1つの水酸基を除いた残基で R^2 が全て水素である場合は、重合性2重結合が全く存在しないという理由によって本発明から排除される。

【0014】次に本発明の他方成分である「重合性2重結合及び酸性基を有する酸性重合性単量体」について説明する。「重合性2重結合を有する部分」としては、前記アシル基に関連して説明した様なアクリロイル部分、メタクリロイル部分、クロトノイル部分、シンナモイル部分を再掲することができ、また「酸性基を有する部

分」としては、酸性を示す-OH基を残す様に結合されたリン酸エステル部分、ピロリン酸エステル部分などが挙げられる。前者の「重合性2重結合を有する部分」は、前記没食子酸またはタンニン酸誘導体における重合性2重結合と重合反応をする役目を担い、また後者の「酸性基を有する部分」は、歯牙や歯質との接着性向上に寄与するものである。この様な化合物としては、代表的なものとして、(メタ) アクリル酸のピロリン酸エステルまたは下記一般式

【0015】

【化3】



【0016】(式中 R^3 は水素またはメチル基； R^4 は低級アルキレン基；XはO、SまたはNH；nは0または1を夫々示す)で示される(メタ) アクリル酸のリン酸エステル等が挙げられる。

【0017】前記(メタ) アクリル酸のピロリン酸エステルとしては、テトラ(メタ) アクリロキシエチルピロリン酸、ジ(メタ) アクリロキシエチルピロリン酸等を非限定的に例示することができる。

【0018】また前記(メタ) アクリル酸のリン酸エステルとしては、(メタ) アクリロキシメチルリン酸、

(メタ) アクリロキシエチルリン酸、(メタ) アクリロキシプロピルリン酸、(メタ) アクリロキシブチルリン酸、(メタ) アクリロキシペンチルリン酸、(メタ) アクリロキシヘキシルリン酸等を非限定的に例示することができる。

【0019】本発明の歯科用接着剤は、没食子酸またはタンニン酸誘導体と、重合性2重結合及び酸性基を有する酸性重合性単量体を必須の構成成分とするものであり、両者が別々の容器に独立して収納された状態若しくは1つの容器に混合して収納された状態で提供される。両者の配合比率については特に限定されないが、前者：0.01～30重量部(さらに好ましくは0.1～20重量部)、後者：0.1～70重量部(さらに好ましくは1～50重量部)の範囲で配合することが推奨される。

【0020】本発明の接着剤組成物には、必要に応じて上記以外の成分、例えば共重合性単量体、溶剤、フィラー、重合開始剤等を配合しても良く、これら所望成分の前記組成物に対する配合比率は、1対100(重量部)～10対1(重量部)[さらに好ましくは1対20(重量部)～3対1(重量部)]の範囲である。上記の様に本発明の接着剤組成物には、必要に応じて共重合性単量体、溶剤、フィラー、重合開始剤が配合されるので代表的なものを例示する。

【0021】本発明に用いられる共重合性単量体としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、2, 2-ビス〔4-（3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕プロパン（Bis-GMA）、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジ（メタクリロキシエチル）トリメチルヘキサメチレンジウレタン（UDMA）等が挙げられ、歯質に対する接着性を得るためには、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、Bis-GMAが特に好ましい。これらの共重合性単量体の含有量は、粘度、硬化時間及び所望する物性によって変化するが必要に応じて、上記接着剤組成物100重量部に対してその0.05~10倍量を用いることが好ましい。

【0022】本発明に用いられる溶剤としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、塩化メチレン等が挙げられ、好ましくは水、エタノールまたはこの混合物が挙げられる。これら溶剤の含有量は、粘度及び操作性によって変化するが上記接着剤組成物100重量部に対して必要に応じてその0.1~20倍量を用いることが好ましい。

【0023】さらに、重合時の収縮及び熱膨張係数を低減させる目的で用いられるフィラーとしては、シラン及びチタネート化合物で表面処理した粒径30 μ m以下のシリカ、タルク、アルミナ、アパタイト、ガラスビーズ、ケイ酸バリウム等の無機フィラー及びポリメチル（メタ）アクリレート等の有機フィラーが挙げられる。これらの含有量は上記接着剤組成物100重量部に対して0.5~10倍量であることが好ましい。

【0024】また、本発明に用いられる重合開始剤としては、例えば過酸化ベンゾイル等の過氧化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が挙げられる。このとき必要によりジメチル-p-トルイジン等の第三級アミン化合物や第一鉄塩等、およびそれにベンゼンスルフィン酸あるいはp-トルエンスルフィン酸の塩を組み合わせ併用したレドックス系触媒とすることも有効である。これらの中でも特に好ましいのは過酸化化合物-第三級アミン系開始剤であり、また、紫外線および可視光線で重合させる場合には、カンファキノン、ジベンゾイル、2-メタクリロキシエチレン-p-ジメチルアミノベンゾエート等の光増感剤が用いられ、第三級アミン化合物や第一鉄塩等を併用してもよく、その含有量は、上記接着剤組成物100重量部に対して0.05~10.0重量部であることが好ましい。

【0025】本発明で用いる没食子酸またはタンニン酸

誘導体における没食子酸部分やタンニン酸部分は、コラーゲン蛋白のイオン基或は極性基と反応してコラーゲン分子間を架橋し蛋白固定を図るという作用を有する他、分子内のヒドロキシル基やカルボキシル基が歯質のカルシウムイオンと配位結合を形成して接着効果を高める作用を示す。また、没食子酸またはタンニン酸は、上記の様な蛋白凝固作用の他、細菌が代謝に必要とする各種金属イオンをキレート作用によって封鎖することにより抗菌作用を示す。

【0026】

【実施例】次に、製造例および実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

製造例1（メタクリロイル化タンニン酸）

酢酸エチル1740gにタンニン酸104gを溶解し、15℃に冷却した。この溶液に塩化メタクリロイル60.6g（0.58mol）を加えた後、トリエチルアミン58.6g（0.58mol）を30分で滴下した。室温で15時間攪拌した後、水600mlを加えて抽出を行ない、その有機層の溶媒を50℃以下で減圧留去した。残留物として、メタクリロイル化タンニン酸124.5g（回収率86.8%）を得た。

【0027】製造例2（2-ヒドロキシ-1, 3-プロパンジール=ガラート=メタクリラート）

メタノール80gに没食子酸18.8g（0.10mol）と水酸化ナトリウム0.4g（0.01mol）を加えて加熱溶解した。この溶液にメタクリル酸グリシジル14.2g（0.10mol）を加えて17時間還流した。溶媒を50℃以下で減圧留去し、酢酸エチル100mlと5重量%炭酸水素カリウム水溶液100gを加えて抽出、有機層を水50mlで2回洗った後、50℃以下で溶媒を減圧留去した。残留物を1, 2-ジクロロエタン70gとアセトニトリル10gの混合溶媒から再結晶して2-ヒドロキシ-1, 3-プロパンジール=ガラート=メタクリラート8.5g（収率27%）を得た。

【0028】この化合物の諸物理データは次の通りであった。

融点150~151℃

¹H-NMR（200MHz, アセトン-d₆）： δ [ppm]

1.93 (d-d, J=1.7, 1.0Hz, 3H, CH₃) ; 4.18-4.37 (m, 5H, OCH₂およびOCH) ; 4.58 (d, J=4.7Hz, 1H, アルコール性OH) ; 5.64 (q-d, J=1.7, 1.8Hz, 1H, trans-C=CH) ; 6.12 (q-d, J=1.8, 1.0Hz, 1H, cis-C=CH) ; 7.15 (s, 2H, Ar-H) ; 8.18 (s, 3H, フェノール性OH)

M. S. (SIMS) : m/z=312 (M⁺)

【0029】製造例3（エチレン=ガラート=メタクリラート）

ジメチルスルホキシド730mlに無水没食子酸136.0g（0.80mol）を溶解し、トリエチルアミン80.8g（0.80mol）、メタクリル酸2-ブ

ロモエチル 154.4 g (0.80 mol)、ヒドロキノ
ン 2.0 g を加えて 80℃ で 4 時間反応した。反応終
了後、酢酸エチル 1460 ml と 4 重量%炭酸水素カリ
ウム水溶液 875 g を加えて抽出し、有機層を水 850
ml で 2 回洗った後、50℃ 以下で溶媒を減圧留去し
た。残留物を 1, 2-ジクロロエタン 1000 ml から
再結晶してエチレン=ガラート=メタクリレート 57.
2 g (収率 25%) を得た。

【0030】この化合物の諸物理データは次の通りであ
った。

融点 92~94℃

¹H-NMR (200MHz, アセトン-d₆): δ [ppm]

1.91 (d-d, J=1.7, 1.1Hz, 3H, CH₃); 2.88 (s, 1H, OH); 4.42-4.
54 (m, 4H, OCH₂); 5.63 (q-d, J=1.7, 1.1Hz, 1H, trans-C=CH);
6.09 (q-d, J=1.7, 1.1Hz, 1H, cis-C=CH); 7.14 (s, 2H, Ar-H);
8.25 (s, 2H, OH)

M.S. (SIMS): m/z=282 (M⁺)

【0031】製造例 4 (2-ヒドロキシ-1, 3-プロ
パンジイル=アクリレート=ガラート)

水 100 g に水酸化カリウム 0.6 g (0.01 mol)
を溶解し、没食子酸 18.8 g (0.10 mol)
を加えて懸濁させた。この溶液にアクリル酸グリシジル
15.4 g (0.12 mol) を加えて 60℃ で 4 時間
反応した。室温まで放冷して析出した没食子酸を濾別
し、さらに酢酸エチル 100 ml と 5 重量%炭酸水素カリ
ウム水溶液 100 g を加えて抽出、有機層を水 50 ml
で 2 回洗った後、50℃ 以下で溶媒を減圧留去した。
残留物を 1, 2-ジクロロエタン 50 g とアセトニトリ
ル 5 g の混合溶媒から再結晶して 2-ヒドロキシ-1,
3-プロパンジイル=アクリレート=ガラート 6.8 g
(収率 23%) を得た。

【0032】この化合物の諸物理データは次の通りであ
った。

融点 150~151℃

¹H-NMR (200MHz, アセトン-d₆): δ [ppm]

4.15-4.36 (m, 5H, OCH₂ および OH); 4.55 (d, J=4.4Hz, 1H,
アルコール性 OH); 5.89 (d-d, J=1.6, 9.8Hz, 1H, trans-C=C

組成物 (A)

テトラ (メタ) アクリロキシエチルピロリン酸	70 重量部
2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート	15 "
Bis-GMA	15 "
過酸化ベンゾイル	1.2 "

組成物 (B)

エタノール	100 重量部
ベンゼンスルフィン酸ナトリウム	5 "

【0037】比較例 1~2

実施例 1 においてタンニン酸誘導体を含んだ組成物による
処理をしなかったもの (比較例 1)、および酸性重合
性単量体を含んだ組成物 (A)、(B) による処理を行

H); 6.17 (d-d, J=9.8, 17.1Hz, 1H, gem-C=CH); 6.38 (d-d, J=
1.6, 17.1Hz, 1H, cis-C=CH); 7.15 (s, 2H, Ar-H); 8.21 (s, 3H,
フェノール性 OH)

M.S. (SIMS): m/z=298 (M⁺)

【0033】製造例 5 (トリメチレン=アクリレート=
ガラート)

4-メチル-2-ペンタノン 10 g、没食子酸 3-クロ
ロプロピル 12.3 g (0.050 mol)、アクリル
酸 3.96 g (0.055 mol)、ピリジン 4.35
g (0.055 mol)、ヒドロキノ 0.05 g を混
合し、110℃ で 8 時間反応した。反応終了後、酢酸エ
チル 30 g を加えて水 50 ml で 2 回洗った後、50℃
以下で溶媒を減圧留去した。残留物を 1, 2-ジクロロ
エタン 100 ml から再結晶してトリメチレン=アクリ
レート=ガラート 2.11 g (収率 15%) を得た。

【0034】この化合物の諸物理データは次の通りであ
った。

融点 80~83℃

¹H-NMR (200MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

1.97-2.10 (m, 2H, CCH₂C); 4.08-4.18 (m, 4H, OCH₂); 5.89 (d-
d, J=1.6, 9.8Hz, 1H, trans-C=CH); 6.17 (d-d, J=9.8, 17.1H
z, gem-C=CH); 6.38 (d-d, J=1.6, 17.1Hz, 1H, cis-C=CH); 7.1
4 (s, 2H, Ar-H); 8.21 (s, 3H, OH)

M.S. (SIMS): m/z=282 (M⁺)

【0035】実施例 1~5

製造例 1~5 の没食子酸またはタンニン酸誘導体 5 重量
部および 70% エタノール水溶液 95 重量部からなる組
成物を、#600 エメリー紙で研磨し 50% リン酸水溶
液で 30 秒間処理した牛歯象牙質に塗布し、乾燥させ
た。さらに下記の酸性重合性単量体を含んだ組成物 (組
成物 (A) 及び (B)) を夫々等量混合して塗布し、乾
燥させたのちコンポジットレジン (三金工業製、パイロ
フィルボンド) を築盛し、硬化させた後、37℃ の水中
に 24 時間放置した。これを引張試験により接着強度を
測定した。結果を表 1 に示す。

【0036】

なわなかったもの (比較例 2) について前記と同様の評
価を行なった。結果を表 1 に示す。

【0038】

【表 1】

		誘導体名	接着強度 (kgf/cm ²)
実施例	1	メタクリロイル化タンニン酸	126.7
	2	2-ヒドロキシ-1, 3-プロパンジイル=ガラート=メタクリレート	129.8
	3	エチレン=ガラート=メタクリレート	115.4
	4	2-ヒドロキシ-1, 3-プロパンジイル=アクリレート=ガラート	128.3
	5	トリエチレン=アクリレート=ガラート	127.5
比較例	1	メタクリロイル化タンニン酸を含んだ組成物の処理なし	65.4
	2	酸性重合性単量体を含んだ組成物 (A) 及び (B) の処理なし	0

【0039】実施例6

製造例2の2-ヒドロキシ-1, 3-プロパンジイル=ガラート=メタクリレート8重量部および70%エタノール水溶液100重量部からなる組成物をウ蝕で悩む患者の窩洞形成した象牙質に塗布し、乾燥させた後、酸性重合性単量体を含んだ組成物 (A) 及び (B) を等量混合して塗布し乾燥させた。さらに市販の光重合型コンポジットレジジン (三金工業製、パイロフィルライトボンド) を充填し、可視光線照射器 (三金工業製、サンキュアライト) で40秒間照射して硬化させた。この一連の処置により、コンポジットレジジンの脱落及び細菌感染による二次ウ蝕等もなく良好な予後を経過した。

【0040】実施例7

組成物 (A) の酸性重合性単量体 (テトラ (メタ) アクリロキシエチルピロリン酸)

組成物 (C)

2-ヒドロキシ-1, 3-プロパンジイル=ガラート=メタクリレート	5重量部
テトラ (メタ) アクリロキシエチルピロリン酸	10 "
(メタ) アクリロキシエチルリン酸	10 "
2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート	20 "
Bis-GMA	15 "
トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート	40 "
カンファキノ	0.5 "
2-メタクリロキシエチレン-p-ジメチルアミノベンゾエート	1.0 "

【0043】実施例9

組成物 (C) の没食子酸誘導体 (2-ヒドロキシ-1, 3-プロパンジイル=ガラート=メタクリレート) のかわりにエチレン=ガラート=メタクリレートを用い、組成物 (B) と3対1で混合し、実施例8と同様に接着試験を行なったところ、良好な結果が得られた。

組成物 (D)

2-ヒドロキシ-1, 3-プロパンジイル=ガラート=メタクリレート	4重量部
テトラ (メタ) アクリロキシエチルピロリン酸	8 "
(メタ) アクリロキシエチルリン酸	20 "
2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート	7 "
Bis-GMA	5 "

リロキシエチルピロリン酸) のかわりに (メタ) アクリロキシエチルリン酸を用いて、実施例1~5と同様な接着試験を実施したところ、接着強度の良好な結果が得られた。

【0041】実施例8

#600エメリー紙で研磨し、50%リン酸水溶液で30秒間処理した牛歯象牙質に下記の組成物 (C) を塗布し、サンキュアライト (三金工業製) を用いて30秒間照射し硬化させた。さらに市販の光重合型コンポジットレジジン (三金工業製、パイロフィルライトボンド) を築盛し、40秒間照射して硬化させた後、37℃の水中に24時間浸漬後引張試験により接着強度を測定したところ良好な結果が得られた。

【0042】

【0044】実施例10

下記のペースト状の組成物 (D) を作製し、実施例8と同様に接着試験を行なったところ、実施例1~5と同様の良好な結果が得られた。

【0045】

カンファキノ	0.5	"
2-メタクリロキシエチレン-p-ジメチルアミノ		
ベンゾエート	1.2	"
シラン処理したシリカ	50	"

【0046】

【発明の効果】本発明は上記の様に構成されているから、象牙質に対する接着剤として用いたとき、非常に強

い接着力を示す。また辺縁微小漏洩を生じ難いこと、更には蛋白凝固作用や金属キレート形成作用によって2次ウ蝕の防止についても優れた効果を示す。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
// C 0 7 C 65/01

識別記号

庁内整理番号
9356-4H

F I

技術表示箇所